

<p>2000-401111/35/ A96 D22 E34 F07 (A14) BADI 1998.11.26 BASF AG *DE 19854575-A1 1998.11.26 1998-1054575(+1998DE-1054575) (2000.05.31) C08F 20/04, A61L 15/60, C08K 3/34 Polymer hydrogels useful for absorbing aqueous liquids are prepared in the presence of an alkali metal silicate to increase permeability C2000-121474 Addnl. Data: DANIEL T, RIEGEL U, WEISMANTEL M, HERFERT N, ENGELHARDT F</p>	<p>A(4-F1A, 12-V3A) D(9-C2, 9-C3, 9-C4, 9-C6) E(31-P5C) F(4-C1, 4-E4)</p> <p>and before drying the resulting hydrogel at elevated temperature: $M_2O.n SiO_2$ (I) M = alkali metal; n = 0.5-4.</p> <p>USE The hydrogels are useful for absorbing aqueous solutions, dispersions and emulsions, for absorbing body fluids, e.g. blood and urine, and for making articles that absorb aqueous liquids, especially sanitary articles, e.g. diapers or tampons.</p>
<p>NOVELTY Hydrogels that absorb aqueous liquids are produced by a process involving polymerization of olefinically unsaturated carboxylic acids or their derivatives in which an alkali metal silicate (I) is added to the reaction mixture before, during or after polymerization and before drying the resulting hydrogel at elevated temperature.</p> <p>DETAILED DESCRIPTION Hydrogels that absorb aqueous liquids are produced by a process involving polymerization of olefinically unsaturated carboxylic acids or their derivatives in which an alkali metal silicate of formula (I) is added to the reaction mixture before, during or after polymerization</p>	<p>ADVANTAGE Adding (I) increases the permeability of the hydrogels to aqueous liquids.</p> <p>EXAMPLE A solution of acrylic acid (430 g) and tetraallyloxyethane (3.4 g) in water (1080 g) was purged with nitrogen until the oxygen content was 1.5 ppm, treated with 10% aqueous 2,2'-azobis(2- DE 19854575-A+</p>

<p>amidinopropane) dihydrochloride (7.7 g), purged with nitrogen until the oxygen content was 1.3 ppm, treated with a 1% hydrogen peroxide solution (2.6 g), purged with nitrogen until the oxygen content was 1.0 ppm, and treated with a 0.1% ascorbic acid solution (6.4 g). The resulting gel (1000 g) was comminuted, treated with a solution of 10 g water-glass (27 wt.% SiO_2, 14 wt.% NaOH) in 50% aqueous sodium hydroxide (228.2 g), passed twice through a mixer-extruder, dried at 150°C, ground and screened. The product had a GLP of 3×10^{-7} cm³.sec/g (compared with 0 cm³.sec/g in the absence of water-glass).</p> <p>TECHNOLOGY FOCUS Polymers - Preferred Hydrogel: (I) is added in an amount of 0.05-100 (especially 1-40) wt.%, calculated as SiO_2 and based on the total monomer weight. The acidic polymerization product is neutralized either with a mixture of alkali metal silicate and alkali metal hydroxide, preferably in the form of aqueous solutions, or with a mixture of alkali metal silicate and alkali metal carbonate. The pH of the neutralized product is 3.5-9, especially 4-6.5. The hydrogel is dried at 40-300°C, especially 120-220°C. The hydrogel either (a) has a pH of 5-9 and a gel layer permeability (GLP, measured as described in EP640330) of at least 25×10^{-7} (especially at least 60×10^{-7}) cm³.sec/g or (b) has a pH below 5 and a GLP of at least 4×10^{-7}</p>	<p>(especially at least 20×10^{-7} cm³.sec/g. (9pp367DwgNo.0/0)</p> <p>DE 19854575-A</p>
---	--



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Off nlegungsschrift**
⑩ **DE 198 54 575 A 1**

⑤① Int. Cl.7:
C 08 F 20/04
A 61 L 15/60
C 08 K 3/34

②① Aktenzeichen: 198 54 575.4
②② Anmeldetag: 26. 11. 1998
④③ Offenlegungstag: 31. 5. 2000

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Daniel, Thomas, Dr., Chesapeake, Va., US; Riegel,
Ulrich, 60386 Frankfurt, DE; Weismantel, Matthias,
63637 Jossgrund, DE; Herfert, Norbert, Dr., 63674
Altenstadt, DE; Engelhardt, Fritz, Dr., Chesapeake,
Va., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Vernetzte quellfähige Polymere

DE 198 54 575 A 1

DE 198 54 575 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Hydrogele, hergestellt unter Verwendung von Salzen der Kieselsäure, sowie die Verwendung der so hergestellten Hydrogele als Superabsorber zur Absorption wäßriger Flüssigkeiten.

Es handelt sich bei Superabsorbentien um wasserunlösliche, Carboxylgruppen enthaltende Polymere, welche eine Polysilikatmatrix enthalten und in der Lage sind unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen wäßrige Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z. B. Urin oder Blut aufzunehmen und die absorbierten Flüssigkeitsmengen unter einem bestimmten Druck zurückzuhalten.

Die Herstellung und Verwendung derartiger zur Hydrogelbildung befähigter Polymerer ist in zahlreichen Patentschriften beschrieben wie z. B. EP-A-0 316 792, EP-A-0 400 283, EP-A-0 343 427, EP-A-0 205 674, DE-A-44 18 818.

Um Polymere herzustellen, welche Hydrogele mit besonders hoher Flüssigkeitsaufnahmekapazität, hoher Gelstärke sowie hohem Aufnahmevermögen unter Druck bilden, kann man die Polymerisatpartikel einer nachträglichen Oberflächenbehandlung, der Nachvernetzung, unterwerfen.

Bevorzugt werden zur Nachvernetzung solche Substanzen eingesetzt, welche zwei oder mehrere Gruppen enthalten, die mit den Carboxylgruppen der hydrophilen Polymeren kovalente Bindungen ausbilden können, siehe EP-A-0 349 240. Man bezeichnet solche Substanzen als Vernetzungsmittel oder Vernetzer.

Als Vernetzungsmittel sind im Stand der Technik Polyglycidylether, Haloepoxyverbindungen, Polyole, Polyamine oder Polysocyanate bekannt. Desweiteren werden in DE-A-33 14 019, EP-A-0 317 106 und DE-A-37 37 196 polyfunktionelle Aziridinverbindungen, Alkyl-di-(tri)halogenide und öllösliche Polyepoxidverbindungen als Vernetzer genannt.

Nach DE-A-40 20 780 wird eine verbesserte Absorption unter Druck durch oberflächenvernetzende Behandlung eines Polymeren mit 0,1 bis 5 Gew.-% Alkylencarbonat erreicht.

Die nachträgliche Zugabe von feinteiligen amorphen Polykieselsäuren (Silica) wie z. B. AERIL® oder CAB-O-SIL® oder Bentoniten auf die Oberfläche von Pulvern oder Granulaten, zur Konfektionierung superabsorbierender Polymerer ist ebenfalls im Stand der Technik beschrieben.

EP-A-0 450 923A, EP-A-0 450 922, DE-A-35 23 617, US-5 140 076 und US-4 734 478 beschreiben den Zusatz von Silica bei dem Prozeß der Oberflächenachvernetzung von trockenen Pulvern superabsorbierender Polymere mit carboxylgruppenreaktiven Vernetzersubstanzen.

US-4 286 082 beschreibt Mischungen von Silica mit superabsorbierenden Polymeren für den Einsatz in Hygieneartikeln.

JP 65 133 028A und JP 61 017 542B beschreiben Abmischungen von hydrophoben Silica Typen mit superabsorbierenden Polymeren.

EP-A-0 341 951, US-4 990 338 und US-5 035 892 beschreiben den Einsatz von Silica bei der Herstellung antimikrobiell ausgerüsteter absorbierender Polymerer.

In US-4 535 098 und EP-A-0 227 666 ist der Zusatz von kolloidalen Trägersubstanzen auf Basis Silica zur Steigerung der Gelstärke absorbierender Polymere beschrieben.

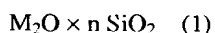
Durch die zuvor beschriebenen "Trocken"-Abmischungen, bei denen die Zusatzstoffe lediglich auf der Oberfläche des Superabsorberpartikels haften, wird das Eigenschaftsprofil der Superabsorber verändert, z. B. werden sie hydrophiliert oder hydrophobiert, wodurch vorrangig die Flüssigkeitsaufnahmegeschwindigkeit beeinflußt wird. Zusätzlich wird dadurch zum Teil auch die Gelfestigkeit der gequollenen Partikel verstärkt, jedoch haben alle diese Polymere gemeinsam, daß die Flüssigkeitsdurchlässigkeit (Permeabilität) durch gequollenes Gel, unabhängig von der Akquisitionszeit schlechter ist als bei solchen Polymeren, bei denen das Silikat homogen verteilt sowohl im Kern des Partikels sitzt als auch anteilsweise dessen Oberfläche abdeckt.

Aufgabe vorliegender Erfindung war es, neue Hydrogele herzustellen, welche sich insbesondere durch eine verbesserte mechanische Stabilität, sowie eine gesteigerte Flüssigkeits-Permeabilität der gequollenen Gelteilchen auszeichnen.

Diese Aufgabe sollte ohne eine der üblichen Vernetzersubstanzen erfüllt werden.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch die Verwendung von Salzen der Kieselsäure gelöst, die vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion, aber noch vor der Trocknung der Hydrogele diesen zugesetzt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogele, hergestellt durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymerisations-Reaktionsmischung vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion und vor der Trocknung ein Alkalisalz der Kieselsäure der Formel I



wobei M ein Alkalimetall bedeutet, und n im allgemeinen eine Zahl zwischen 0,5 bis 4 ist, zugesetzt wird, und das so erhaltene Hydrogel danach bei erhöhter Temperatur getrocknet wird.

Die Verbindungen der Formel I werden vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 100, besonders bevorzugt 1 bis 70, insbesondere 1 bis 40, speziell 1 bis 20 Gew.-%, berechnet auf SiO₂, bezogen auf das Gesamtmonomergewicht eingesetzt, d. h. daß 100 Gew.-% Einsatz von Verbindungen der Formel I den Einsatz gleicher Gewichtsmengen Monomerer und Silikate bedeutet. M bedeutet vorzugsweise Na oder K.

Die Herstellung dieser Alkalisilicate erfolgt durch Umsetzung von wäßrigem Alkali mit SiO₂ oder durch Zusammenschmelzen von Quarzsand mit Alkalicarbonaten bei hohen Temperaturen im Molverhältnis 1 : 2 bis 4 : 1. Die abgekühlten glasigen Schmelzen sind in Wasser löslich und werden deshalb auch als "Wassergläser" bezeichnet.

Die im Handel erhältlichen wäßrigen Lösungen der Alkalisilicate gemäß Formel I werden durch Auflösen der festen Schmelzen in überhitztem Wasser unter Druck gewonnen.

Die wäßrigen Lösungen der Alkalisilicate (Wassergläser) reagieren infolge teilweiser Hydrolyse alkalisch. Sie enthalten neben Alkali- und Hydroxid-Ionen auch Monosilicat-Ionen, HSiO₄³⁻, H₂SiO₄²⁻ und H₃SiO₄⁻, sowie cyclische und raumvernetzte Polysilicat-Ionen.

Beim Ansäuern wäßriger Alkalisilicatlösungen entstehen kugelförmig aufgebaute amorphe Polykieselsäuren, sogenannte Kieselsole, welche leicht zu einer gallertartigen Masse erstarren (Kiesel-Hydrogele). In ihr liegt ein durch zahlreiche wassergefüllte Poren durchsetztes Polykondensat kugelförmiger Polykieselsäuren vor. Aus dem Hydrogel erhält man durch Trocknen bei höheren Temperaturen feste Kieselgele, als besondere Form davon "Kiesel-Aerogele".

Als olefinisch ungesättigte Carbonsäuren oder deren Derivate kommen insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure und -phosphonsäure, Vinylphosphonsäure, Vinylphosphonsäure-halbesther, deren Salze, Acrylamid, N-Vinylamide oder Gemische davon in Frage. Bevorzugt ist Acrylsäure und deren Salze.

Die Polymerisation wird bevorzugt in homogener Phase z. B. in wäßriger Lösung als sog. Gelpolymerisation durchgeführt.

Die Polymerisation kann durch Radikalbildner wie zum Beispiel organische oder anorganische Peroxide sowie Azoverbindungen ausgelöst werden. Beispiele sind Benzoylperoxid, tert. Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 oder Azo-diisobutyronitril. Auch Redoxsysteme eignen sich in hervorragender Weise als Polymerisationsinitiatoren.

Die Polymerisation kann schließlich auch durch energiereiche Strahlung ausgelöst werden.

Vorzugsweise werden die sauren Polymerisate nach der Polymerisation mit Mischungen aus Alkalisilikaten und Alkalihydroxiden, bevorzugt in Form deren wäßriger Lösungen, neutralisiert. Vorzugsweise werden die sauren Polymerisate auf pH-Werte zwischen 3,5 und 9,0, insbesondere auf 4,0 und 6,5 neutralisiert.

Die Trocknungstemperaturen für die nachfolgende Trocknung der Hydrogele liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 40°C und 300°C, insbesondere zwischen 120°C und 220°C.

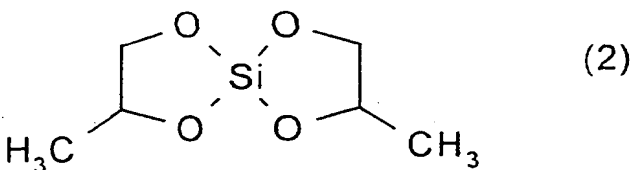
Bei einem pH-Wert des Polymeren von 5,0 bis 9,0 liegt die Gelpermeabilität, gemessen als GLP, vorzugsweise mindestens bei $25 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec/g}$, besonders bevorzugt mindestens bei $45 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec/g}$ und insbesondere mindestens bei $60 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec/g}$.

Bei einem pH-Wert des Polymeren von kleiner 5,0 beträgt die Gelpermeabilität gemessen als GLP insbesondere mindestens $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec/g}$, bevorzugt mindestens $10 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec/g}$ und besonders bevorzugt mindestens $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{sec/g}$.

Die erfindungsgemäßen Hydrogele eignen sich in hervorragender Weise als Absorbentien für wäßrige Flüssigkeiten, beispielsweise zur Absorption wäßriger Lösungen, Dispersionen und Emulsionen, zur Absorption von Körperflüssigkeiten wie Blut und Urin, zur Herstellung von Artikeln zur Absorption wäßriger Flüssigkeiten und zur Herstellung absorbierender Hygieneartikel.

Für die Verwendung als sogenannte "Super Absorbing Polymers" (SAP) zum Einsatz von Hygieneartikeln, beispielsweise Windeln, Tampons oder Damenbinden, eignen sich insbesondere erfindungsgemäße Hydrogele auf Basis Acrylsäure, wobei diese teilweise als Alkali- oder Aminsalz vorliegen können. Die Neutralisation erfolgt erfindungsgemäß unter Zusatz von Alkali-Silikaten.

Durch Nachvernetzung, insbesondere in der Oberfläche mit Mono-, Bis- und Polyoxazolidinonen, mit dem cyclischen Ester aus Propandiol mit Kieselsäure



oder mit Verbindungen, welche mindestens 2 carboxylgruppenreaktive funktionelle Gruppen im Molekül enthalten, wie z. B. Di-, Tri-, oder Polyepoxide, z. B. Ethylenglykoldiglycidylether oder Haloepoxyverbindungen oder Polyaminverbindungen sowie mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Trimethylolpropan, kann die Wirkung hinsichtlich Absorption unter Druck wesentlich verbessert werden.

Das erfindungsgemäße Polymer hat im gequollenen Zustand einen härteren, stärker kristallinen Charakter, was zum einen ein Aneinanderkleben unterdrückt und woraus zum anderen eine verbesserte Flüssigkeitsweiterleitung oder Drainage, insbesondere unter Gewichtsbelastung resultiert.

In den folgenden Beispielen werden die Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerisate erläutert und in dem Kapitel Prüfmethode werden die Vorschriften zur Bestimmung der Eigenschaften der Superabsorber beschrieben.

Prüfmethode

1) Zentrifugenretentionskapazität (CRC)

Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des Hydrogels im Teebeutel bestimmt. Es werden $0,2000 \pm 0,0050 \text{ g}$ getrocknetes Hydrogel in einen Teebeutel eingeschweißt (Format: 60 mm x 60 mm, Dexter 1234T-Papier) und für 30 Minuten in einer 0,9 gew.-%igen Kochsalzlösung eingeweicht. Anschließend wird der Teebeutel 3 min in einer handelsüblichen Wäschezentrifuge (1400 U/min, Korbdurchmesser 230 mm) geschleudert. Die Bestimmung der aufgenommenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch Auswiegen des zentrifugierten Teebeutels. Zur Berücksichtigung der Aufnahmekapazität des Teebeutels selbst läßt man einen Teebeutel ohne wasserabsorbierendes Hydrogel als sogenannten Blindwert mitlaufen.

$$\text{Retention CRC [glg]} = (\text{Auswaage} - \text{Blindwert} - \text{Einwaage})/\text{Einwaage}$$

worin

Auswaage = Naßgewicht des mit Probe gequollenen und zentrifugierten Teebeutels mit Inhalt

Einwaage = Probengewicht trocken

- 5 Blindwert = Naßgewicht des leeren Teebeutels nach Zentrifugieren

2) Absorption unter Druck

- Bei der Absorption unter Druck werden $0,1600 \pm 0,0050$ g trockenen Hydrogels gleichmäßig auf dem Siebboden einer Meßzelle verteilt. Die Meßzelle besteht aus einem Plexiglaszylinder (Höhe = 33 mm, Durchmesser = 25 mm), auf den als Boden ein Sieb aus Stahlgewebe (Maschenweite 36 micron) aufgeklebt ist.

- Über das gleichmäßig verteilte Hydrogel wird eine Abdeckplatte gelegt und mit einem entsprechenden Gewicht belastet. Die Zelle wird in eine Petrischale (Höhe = 10 mm, Durchmesser = 100 mm) gestellt, welche 13 ml 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung enthält. Man lässt das Hydrogel für 60 min die Salzlösung absorbieren. Dann nimmt man die komplette Zelle mit dem gequollenen Gel aus der Petrischale heraus und wägt die Apparatur nach Entfernen des Gewichts zurück.

Die Absorption unter Druck (AUL = Absorbency under load) wird wie folgt berechnet:

$$AUL [g/g] = (W_b - W_a)/W_s$$

- 20 wobei

W_b die Masse der Apparatur + Gel nach dem Quellen ist.

W_a die Masse der Apparatur + Einwaage vor dem Quellen ist.

W_s die Einwaage an trockenem Hydrogel ist.

Die Apparatur besteht aus Messzylinder + Abdeckplatte.

- 25

3) Permeabilität (GLP)

- Die Permeabilität einer gequollenen Gelschicht unter Druckbelastung von 0,3 psi wird, wie in EP-A-0 640 330 beschrieben, als Gel-Layer-Permeability (GLP) einer gequollenen Gelschicht aus superabsorbierendem Polymerisat bestimmt, wobei die in zuvor genannter Patentschrift auf Seite 19 und in Fig. 8 beschriebene Apparatur dahingehend modifiziert wurde, daß die Glasritze (40) nicht mehr verwendet wird, der Stempel (39) aus gleichem Kunststoffmaterial besteht wie der Zylinder (37) und jetzt über die gesamte Auflagefläche gleichmäßig verteilt 21 gleichgroße Durchbohrungen enthält. Die Vorgehensweise sowie Auswertung der Prüfmethode bleibt unverändert gegenüber der Beschreibung in EP-A-0 640 330 bzw. DE-A-195 43 366. Der Durchfluß (g NaCl-Lösung/sec) wird automatisch in bestimmten Zeitintervallen erfaßt.

$$GLP = (F_g(t=0) \cdot L_0) / (d \cdot A \cdot WP) (\text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$$

- wobei $F_g(t=0)$ den Durchfluß der NaCl-Lösung in g/sec, der anhand einer linearen Regressionsanalyse der Daten $F_g(t)$ der Durchflußbestimmungen durch Extrapolation gegen $t=0$ erhalten wird, L_0 die Dicke der Gelschicht in cm, d die Dichte der NaCl-Lösung in g/cm³, A die Fläche der Gelschicht in cm² und WP den hydrostatischen Druck über der Gelschicht in dyn/cm² darstellt.

Beispiel 1

- 45

- Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 2 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 1080 g auf 15°C abgekühltes E-Wasser vorgelegt und 430 g Acrylsäure sowie 3,4 g Tetraallyloxyethan darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O₂ werden 7,7 g einer 10%igen wäßrigen Lösung von 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid zugegeben, nach weiterem N₂-Einleiten und einem O₂-Gehalt von 1,3 ppm werden 2,6 g einer 1%igen H₂O₂-Lösung zugegeben und schließlich bei einem O₂-Gehalt von 1,0 ppm werden 6,4 g einer 0,1%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 75°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 1000 g des zerkleinerten Gels werden mit 10 g Natron-Wasserglas (27 gew.-%ig bez. SiO₂ und 14 gew.-%ig bez. NaOH), gelöst in 228,2 g Natronlauge 50%ig versetzt (Neutralisationsgrad der Acrylsäure 74 Mol-%), zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelpartikel bei Temperaturen über 150°C getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Man erhält ein Produkt, im wesentlichen u. a. gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9%: Extrahierbare Anteile (1 h-Wert) 2,1%, Absorption unter Druck AUL (20 g/cm²) = 20,9 g/g, Permeabilität (GLP) = 3×10^{-7} cm³sec/g.

- 100 g des so erhaltenen Produktes wurden in einem Pulvermischaggregat mit 10 g einer homogenen Lösung, bestehend aus 3,0 g Methanol, 7,0 g Wasser und 0,1 g Ethylenglykoldiglycidylether besprüht und während eines Zeitraumes von 40 Min. bei einer Temperatur von 140°C getempert.

Es wurde ein Produkt mit folgenden Kenndaten (gemessen in 0,9%iger wäßriger NaCl-Lösung) erhalten:

Zentrifugenretention: 33,1 g/g

- 65 AUL (60 g/cm²) 24,7 g/g

GLP = 60×10^{-7} cm³sec/g

Vergleichsbeispiel 1

Die Polymerisation verläuft vollkommen analog zu Beispiel 1, jedoch wird bei der Aufarbeitung zu 1000 g des zerkleinerten Gels keine Wasserglaslösung eingesetzt, stattdessen erfolgt die Neutralisation ausschließlich mit 168 g 50%iger Natronlauge. Man erhält ein Produkt, das sich dadurch von dem Produkt aus Beispiel 1 unterscheidet, daß es keinerlei Permeabilität aufweist, d. h. keine Flüssigkeit durch die gequollene Gelschicht durchläßt und die GLP somit einen Wert von 0 (10^{-7} cm³sec/g) aufweist. Wird dieses Produkt analog Beispiel 1 oberflächennachvernetzt, weist das nachvernetzte Produkt lediglich eine Permeabilität (GLP) von 20 (10^{-7} cm³sec/g) auf.

Beispiel 2

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 3500 g E-Wasser mit einer Temperatur von 4°C vorgelegt und 1800 g Acrylsäure unter Rühren zufließen gelassen. Es werden nun 10,8 g Pentaerythritoltriallylether zugesetzt und die Lösung durch Einleiten von Stickstoff inertisiert. Dann erfolgt die Zugabe des Initiatorsystems, bestehend aus 2,5 g 2,2'-Azobisamidinopropan-dihydrochlorid, gelöst in 20 g E-Wasser, 4 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 50 g E-Wasser sowie 0,4 g Ascorbinsäure, gelöst in 20 g E-Wasser nacheinander unter Rühren. Die Reaktionlösung wird ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch die einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur auf ca. 90°C ansteigt, ein festes Gel entsteht.

1000 g des so hergestellten Gels werden unter Zugabe einer Lösung von 0,96 g Natrium-Wasserglas 27%ig (der Firma MERCK) in 216,6 g NaOH 50%ig mechanisch zerkleinert und anschließend nochmals in einem Mischextruder behandelt. Die entstandenen Gelpartikel werden bei Temperaturen über 150°C getrocknet und gemahlen.

100 g des so hergestellten Polymerpulvers wurden in einem Labor-Mischaggregat mit einer Lösung aus 7 ml Wasser, 3 g Methanol und 0,20 g 2-Oxazolidinon besprüht und während eines Zeitraumes von 60 Min. bei 175°C getempert. Das erhaltene Material ist gekennzeichnet durch folgende Produktdaten:

Zentrifugenretention: 24,6 g/g
AUL (60 g/cm²) 23,9 g/g
GLP = 8×10^{-7} cm³sec/g

Vergleichsbeispiel 2

Die Polymerisation verläuft vollkommen analog zu Beispiel 2, jedoch wird bei der Aufarbeitung zu 1000 g des zerkleinerten Gels keine Wasserglaslösung eingesetzt, stattdessen erfolgt die Neutralisation ausschließlich mit 218,2 g 50%iger Natronlauge. Man erhält ein Produkt, das nach Oberflächennachvernetzung analog Beispiel 2 eine Permeabilität (GLP) von lediglich 4×10^{-7} cm³sec/g aufweist.

Beispiel 3

Es wird vollkommen analog zu Beispiel 2 polymerisiert, jedoch werden bei der Aufarbeitung 1000 g des zerkleinerten Geles mit einer Lösung aus 4,9 g Na-Wasserglas 35%ig (27% SiO₂ + 8% Na₂O) in 215,2 g NaOH 50%ig neutralisiert und getrocknet. 100 g des Polymerpulvers werden in einem Labormischaggregat mit einer Lösung von 0,01 g Sorbitanmonococoat und 0,25 g N-Methyloxazolidinon in 10 ml Wasser besprüht und während eines Zeitraumes von 45 Minuten bei 180°C getempert. Das erhaltene Produkt ist gekennzeichnet durch folgende Daten:

Zentrifugenretention CRC: 31,3 g/g
Absorption unter Druck, AUL 60 g/cm²: 21,4 g/g
Permeabilität (GLP): 4×10^{-7} cm³sec/g

Vergleichsbeispiel 3

Die Polymerisation verläuft vollkommen analog zu Beispiel 3, jedoch wird bei der Aufarbeitung zu 1000 g des zerkleinerten Geles keine Wasserglaslösung eingesetzt, stattdessen erfolgt die Neutralisation ausschließlich mit 221,5 g 50%iger Natronlauge. Man erhält ein Produkt, das nach Oberflächennachvernetzung analog Beispiel 3 folgende Daten aufweist:

Zentrifugenretention CRC: 31,8 g/g
Absorption unter Druck, AUL 60 g/cm²: 20,9 g/g
Permeabilität (GLP): 1×10^{-7} cm³sec/g

Vergleichsbeispiel 4

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 2837 g auf 10°C abgekühltes E-Wasser vorgelegt und 1040 g Acrylsäure sowie 8,3 g Pentaerythritoltriallylether darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O₂ wird eine Lösung von 0,52 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 25 g E-Wasser zugegeben, nach weiterem Einleiten und einem O₂-Gehalt von 1,3 ppm werden 12,165 g einer 0,47%igen H₂O₂-Lösung zugegeben und schließlich bei einem O₂-Gehalt von 1,0 ppm werden 16,5 g einer 0,1%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 75°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 1000 g des zerkleinerten Gels werden mit 216,7 g Natronlauge 50%ig versetzt (Neutralisationsgrad der Acrylsäure 74 Mol-%), zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die

DE 198 54 575 A 1

entstandenen Gelpartikel bei Temperaturen über 150°C getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Man erhält ein Produkt, im wesentlichen u. a. gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9%. Extrahierbare Anteile (1 h-Wert) 3,7%, Absorption unter Druck (AUL, 21 g/cm²) = 11,1 g/g, Zentrifugenretention (CRC) = 33,8 g/g, Permeabilität (GLP) = 0,1 (10⁻⁷ cm³sec/g).

In analoger Weise wurden jeweils 1000 g gemäß Vergleichsbeispiel 4 hergestellten Polyacrylatgels jetzt mit unterschiedlichen Mischungsmengen Na-Wasserglas/NaOH 50%ig bzw. Na-Wasserglas/Alkalicarbonat neutralisiert. Verwendet wurde jeweils Natronwasserglas der Firma MERCK mit einem Gehalt von 27 Gew.-% SiO₂ und 8 Gew.-% Na₂O.

Einsatzmengen und Produktdaten der Herstellungsbeispiele 4 bis 9 sind folgender Tabelle 1 zu entnehmen:

Tabelle 1

Beispiel	Na-Wasserglas (für 1000 g Gel) g	Alkali (für 1000 g Gel)	pH	CRC g/g	AUL (21 g/cm ²) g/g	GLP 10 ⁻⁷ cm ³ sec/g
Vergleich 4	---	216,7 g NaOH 50%	5,83	33,8	11,1	0,1
4	288,9	124,2 g NaOH 50%	5,65	17,9	20,5	10
5	288,9	110,0 g K ₂ CO ₃	5,66	17,1	19,9	8
6	288,9	85,0 g Na ₂ CO ₃	5,63	18,0	20,1	11
7	481,5	62,6 g NaOH 50%	5,49	15,0	17,3	32
8	481,5	124,2 g NaOH 50%	7,48	15,4	16,9	28
9	674,0	1,0 g NaOH 50%	5,20	11,9	14,8	45

Vergleichsbeispiel 4a

100 g des gemäß Vergleichsbeispiel 4 erhaltenen Produktes wurden in einem Pulvermischaggregat mit 10,42 g einer homogenen Lösung, bestehend aus 6,0 g 1,2-Propandiol, 2,3 g Wasser, 2,0 g eines Polyamidoaminharzes in 15%iger wäßriger Lösung (RESAMIN® VHW 3608 der Clariant GmbH) und 0,12 g Al₂(SO₄)₃ · 8 H₂O besprüht und während eines Zeitraumes von 120 Min. bei einer Temperatur von 140°C getempert.

Es wurde ein Produkt mit folgenden Kenndaten (gemessen in 0,9%iger wäßriger NaCl-Lösung) erhalten:

Zentrifugenretention: 28,2 g/g

AUL (60 g/cm²) 24,6 g/g

GLP = 20 · (10⁻⁷ cm³sec/g)

In analoger Weise zu Vergleichsbeispiel 4a wurden weitere gemäß Vergleichsbeispiel 4 hergestellte und mit unterschiedlichen Mischungsmengen Na-Wasserglas/NaOH 50%ig neutralisierte Polyacrylatgele oberflächennachvernetzt.

Einsatzmengen und Produktdaten der Herstellungsbeispiele 10 bis 15 sind folgender Tabelle 2 zu entnehmen:

Tabelle 2

Beispiel	Na-Wasserglas (für 1000 g Gel) g	NaOH 50 %ig (für 1000 g Gel) g	CRC g/g	AUL (60 g/cm ²) g/g	GLP 10 ⁻⁷ cm ³ sec/g
Vergleich 4a	---	216,7	28,2	24,6	20
10	9,6	213,6	27,2	24,0	35
11	19,3	210,5	26,7	23,3	41
12	28,9	207,4	24,7	23,2	52
13	38,5	204,3	24,3	22,9	65
14	48,1	201,3	24,2	22,7	75
15	96,3	155,1	22,7	21,4	87

Beispiel 16

In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 3650 g E-Wasser mit einer Temperatur von 20°C vorgelegt und 500 g Natriumhydrogencarbonat darin suspendiert. 2000 g Acrylsäure werden unter Rühren zufließen gelassen, wobei sich die Monomerlösung bis auf ca. 13°C abkühlt. Geschwindigkeitsbestimmend für die Acrylsäure-Zugabe ist die Schaumentwicklung als Folge der Freisetzung von CO₂. Es werden nun 3 g Sorbitanmonococoat, dispergiert in 100 g E-Wasser sowie 8,1 g Allylmethacrylat zugesetzt und die Lösung durch Einleiten von Stickstoff inertisiert. Dann erfolgt nacheinander unter Rühren die Zugabe des Initiatorsystems, bestehend aus 1,66 g 2,2'-Azobis-amidinopropandihydrochlorid, gelöst in 20 g E-Wasser, 3,3 g Kaliumperoxodisulfat, gelöst in 150 g E-Wasser sowie 0,3 g Ascorbinsäure, gelöst in 25 g E-Wasser. Die Reaktionslösung wird ohne Rühren stehen gelassen, wobei durch die einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 110°C ansteigt, ein festes Gel entsteht.

Je 1000 g des so hergestellten Gels werden unter Zugabe je einer Lösung von unterschiedlichen Mengen Na-Wasserglas 27%ig (der Firma MERCK) in NaOH 50%ig mechanisch zerkleinert und anschließend nochmals in einem Mischextruder behandelt. Die entstandenen Gelpartikel werden im Heißluftstrom einer Temperatur von 170°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Einsatzmengen und Produktdaten der Herstellungsbeispiele 16 bis 19 sind folgender Tabelle 3 zu entnehmen:

TABELLE 3

Beispiel	Na-Wasserglas (für 1000 g Gel) g	NaOH 50 %ig (für 1000 g Gel) g	pH	CRC g/g	AUL (35 g/cm ²) g/g	GLP 10 ⁻⁷ cm ³ sec/g
16	---	18,35	4,4	20,7	10,8	2,5
Vergleich						
17	30,8	---	4,3	17,2	15,4	14
18	61,7	---	4,3	17,7	15,3	23
19	123,3	---	4,5	18,7	15,6	27

Beispiel 20

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 2942 g auf 10°C abgekühltes E-Wasser vorgelegt und 1000 g Acrylsäure sowie 4,5 g Pentaerythritoltriallylether darin gelöst. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O₂ wird eine Lösung von 0,52 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 25 g E-Wasser zugegeben, nach weiterem N₂-Einleiten und einem O₂-Gehalt von 1,3 ppm werden 12 g einer 0,47%igen H₂O₂-Lösung zugegeben und schließlich bei einem O₂-Gehalt von 1,0 ppm werden 16,5 g einer 0,1%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 70°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird.

Je 1000 g des so hergestellten Gels werden mechanisch zerkleinert und ausschließlich mit Na-Wasserglas 27%ig (der Firma MERCK) neutralisiert, anschließend nochmals in einem Mischextruder behandelt. Die entstandenen Gelpartikel werden im Heißluftstrom einer Temperatur von 100°C getrocknet, anschließend gemahlen und gesiebt.

Einsatzmengen und Produktdaten der Herstellungsbeispiele 20 bis 24 sind folgender Tabelle 4 zu entnehmen:

Tabelle 4

Beispiel	Na-Wasserglas (für 1000 g Gel) g	NaOH 50 %ig (für 1000 g Gel) g	pH	CRC g/g	GLP $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$
20 (Vergleich)	---	75	4,36	29,5	1
21	244	---	4,03	15,3	12
22	305	---	4,25	18,9	17
23	350	---	4,36	19,7	21
24	400	---	4,50	20,6	25

Beispiel 25

Unter adiabatischen Bedingungen werden in einem 5 l zylindrischen Weithalsreaktionskolben 2840 g auf 10°C abgekühltes E-Wasser vorgelegt, 77,0 g Natronwasserglas 35%ig der Fa. MERCK (27 Gew.-% SiO_2 + 8 Gew.-% Na_2O) und 1040 g Acrylsäure sowie 10,4 g Pentaerythritoltriallylether darin gelöst. Wasserglas und Acrylsäure müssen langsam und in der richtigen Reihenfolge zugegeben werden, um ein Ausfällen des Na-Silikats zu vermeiden. Es wird Stickstoff in die Monomerlösung eingeleitet (ca. 2 l/Min. für ca. 20 Min.), um den Sauerstoffgehalt zu erniedrigen. Bei einem Gehalt von 1,5 ppm O_2 wird eine Lösung von 0,52 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid in 25 g E-Wasser zugegeben, nach weiterem N_2 -Einleiten und einem O_2 -Gehalt von 1,3 ppm werden 12,165 g einer 0,47%igen H_2O_2 -Lösung zugegeben und schließlich bei einem O_2 -Gehalt von 1,0 ppm werden 16,0 g einer 0,1%igen Ascorbinsäurelösung zugegeben. Durch einsetzende Polymerisation, in deren Verlauf die Temperatur bis auf ca. 75°C ansteigt, entsteht ein festes Gel, das anschließend mechanisch zerkleinert wird. 1000 g des zerkleinerten Gels werden mit 198 g Natronlauge 50%ig versetzt, zweimal durch einen Mischextruder gefahren und die entstandenen Gelpartikel auf einem Walzentrockner bei Temperaturen von ca. 180°C Trockneroberfläche getrocknet, gemahlen und gesiebt.

Man erhält ein Produkt, im wesentlichen u. a. gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9%. Absorption unter Druck (AUL, 21 g/cm^2) = 21,6 g/g. Zentrifugenretention (CRC) = 30,0 g/g.

100 g des erhaltenen Produktes wurden in einem Pulvernischaggregat mit 10,00 g einer homogenen Lösung, bestehend aus 3,83 g 1,2-Propandiol, 4,05 g Wasser, 2,0 g eines Polyamidoaminharzes in 15%iger wässriger Lösung (RESA-MIN VHW 3608® der CLARIANT GmbH) und 0,12 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ besprüht und während eines Zeitraumes von 120 Min. bei einer Temperatur von 140°C getempert.

Es wurde ein Produkt erhalten, gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9%.

Zentrifugenretention: 26 g/g

AUL (60 g/cm^2) 24 g/g

GLP = 62 ($10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$)

Beispiel 25 – Vergleich

Vollkommen analog zu Beispiel 25 wird polymerisiert, mit dem Unterschied, daß kein Natronwasserglas verwendet wird und stattdessen bei der anschließenden Neutralisation für 1000 g Polymergel jetzt 214 g NaOH 50% verwendet werden. Auch Trocknung und Mahlung sind identisch zu Beispiel 25.

Man erhält ein Produkt, im wesentlichen u. a. gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9%. Absorption unter Druck (AUL, 21 g/cm^2) = 12,0 g/g. Zentrifugenretention (CRC) = 32,8 g/g.

100 g des erhaltenen Produktes wurden ebenfalls vollkommen analog zu Beispiel 25 oberflächennachvernetzt, wobei ein Produkt erhalten wurde, gekennzeichnet durch folgende physikalische Daten, alle gemessen in NaCl 0,9%.

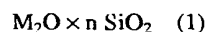
Zentrifugenretention: 28 g/g

AUL (60 g/cm^2) 24 g/g

GLP = 33 ($10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$)

Patentansprüche

1. Wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Hydrogele, hergestellt durch Polymerisation von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren Derivaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Polymerisations-Reaktionsmischung vor, während oder nach der Polymerisationsreaktion und vor der Trocknung ein Alkalisalz der Kieselsäure der Formel 1



DE 198 54 575 A 1

wobei M ein Alkalimetall bedeutet, und n im allgemeinen eine Zahl zwischen 0,5 bis 4 ist, zugesetzt wird, und das so erhaltene Hydrogel danach bei erhöhter Temperatur getrocknet wird.

2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Alkalisilicaten in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 100 Gew.-%, berechnet auf SiO₂, bezogen auf das Gesamtmonomergewicht, versetzt werden.

3. Polymere gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Alkalisilicaten in Mengen von 1 Gew.-% bis 70 Gew.-%, berechnet auf SiO₂, bezogen auf das Gesamtmonomergewicht, versetzt werden. 5

4. Polymere gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit Alkalisilicaten in Mengen von 1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, jeweils berechnet auf SiO₂, bezogen auf das Gesamtmonomergewicht, versetzt werden.

5. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Polymerisate mit Mischungen aus Alkalisilikaten und Alkalihydroxiden, bevorzugt in Form deren wäßriger Lösungen neutralisiert werden. 10

6. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Polymerisate mit Mischungen aus Alkalisilikaten und Alkalicarbonaten neutralisiert werden.

7. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Polymerisate auf pH-Werte zwischen 3,5 und 9,0 neutralisiert werden. 15

8. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Polymerisate auf pH-Werte zwischen 4,0 und 6,5 neutralisiert werden.

9. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknungstemperaturen im Bereich zwischen 40°C und 300°C liegen.

10. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Trocknungstemperaturen im Bereich zwischen 120°C und 220°C liegen. 20

11. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem pH-Wert des Polymeren von 5,0 bis 9,0 die Gelpermeabilität gemessen als GLP mindestens $25 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$, bevorzugt mindestens $45 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ und besonders bevorzugt mindestens $60 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ beträgt.

12. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem pH-Wert des Polymeren von kleiner 5,0 die Gelpermeabilität gemessen als GLP mindestens $4 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$, bevorzugt mindestens $10 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ und besonders bevorzugt mindestens $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ sec/g}$ beträgt. 25

13. Verwendung der Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Absorption wäßriger Lösungen, Dispersionen und Emulsionen.

14. Verwendung der Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Absorption von Körperflüssigkeiten wie z. B. Blut und Urin. 30

15. Verwendung der Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung von Artikeln zur Absorption wäßriger Flüssigkeiten.

16. Verwendung der Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 zur Herstellung absorbierender Hygieneartikel. 35

- Leerseite -